基金项目:国家"973"项目"陆相致密油甜点成因机制及精细表征"(No.2015CB250901)、韩山师范学院 2021 年博士启动项目"保靖地区志留系 龙马溪组页岩气储层精细描述与页岩气富集成藏机理"(No.OD202106)

第一作者:李斌,男,1970年出生,2009年于中国地质大学(北京)获博士学位,主要研究方向为沉积学、测井和地质-地理信息系统,E-mail: 20200034@hstc.edu.cn

收稿日期: 2023-07-20, 修回日期: 2023-09-07

Foundation: Supported by National "973" Project "Genetic Mechanism and Fine Characterization of Continental Tight Oil Dessert" (No.2015CB250901), Doctoral Program of Hanshan Normal University in 2021 "Fine Description of Silurian Longmaxi Formation Shale Gas Reservoirs and Mechanism of Shale Gas Enrichment in Baojing Area" (No.QD202106)

First author: LI Bin, male, born in 1970, graduated from China University of Geoscience (Beijing) with a doctoral degree in 2009, focusing on sedimentary, wireline logging, geology & geography information system. E-mail: 20200034@hstc.edu.cn

Received date: 2023-07-20 revised date: 2023-09-07

GEM 元素俘获测井在页岩储层古沉积环境 辨识中的应用

李斌1董振国2罗群3

1 (韩山师范学院 潮州 521014) 2 (神华地质勘查有限责任公司 北京 102211) 3 (中国石油大学 北京 102249)

摘要 元素俘获测井可以获取地层中的岩石元素含量,为了查明页岩气储层发育和展布规律,以中扬子地区保靖区块寒武统牛蹄塘组首口页岩气参数井一BY2 井为研究对象,通过对元素俘获测井资料的解释和处理,获取精准的页岩储层元素组成及含量,建立牛蹄塘组地球化学指标剖面,利用元素地球化学指标开展古沉积环境的辨识和反演。研究结果表明:牛蹄塘组页岩中元素以 Si、Al、Fe 为主,少量的 K、Ca、Mg、S等,页岩中 Si、Fe、S 等元素含量较高,页岩可压性较好;牛蹄塘组页岩属活动大陆边缘沉积,沉积物源岩的原始物质应来自西北端康滇古陆,基本为活动大陆构造带、有热液参与的正常沉积,牛蹄塘组上段沉积期气候干燥,为缺氧的滞留盆地边缘缓坡沉积,水体盐度高,陆源供给充分,古生产力低下;牛蹄塘组下段沉积期气候湿润,为深水滞留型盆地沉积,陆源供给不足,水体盐度较高,具有较高的古生产力,有利于有机质的形成,水体环境以贫氧相为主,有利于有机质保存,为页岩气形成和富集的有利沉积环境。

关键词 页岩储层, 元素测井, 解释处理, 地球化学, 沉积环境

中图分类号 P631.81

DOI: 10.11889/j.0253-3219.XXXX.hjs.XX.XXXXXX

Application of GEM elemental logging in shale reservoir sedimentary environment identification

LI Bin¹ DONG Zhenguo² LUO Qun³

1(Hanshan Normal Unitversity, Chaozhou 521014, China) 2(Shenhua Geological Exploration Ltd., Beijing 102211, China) 3(China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

[Background] Element capture logging can be used to determine the elemental contents of rocks in formations. [Purpose] This study focused on the BY2 well, the inaugural parameter well for shale gas in the Cambrian Niutitang Formation of the Baojing Block, located in the Middle Yangtze region. The aim is to investigate the developmental and distributional characteristics of shale gas reservoirs in this formation. [Methods] By interpreting and processing elemental capture logging data, precise elemental compositions of the shale reservoirs were determined. This analysis led to the creation of a comprehensive geochemical index profile for the Niutitang Formation. Additionally, elemental geochemical indicators were used to identify and reconstruct the paleosedimentary environments. [Results] The analysis revealed that the predominant elements in the Niutitang Formation's shale were Si, Al, and Fe, accompanied by lower amounts of K, Ca, Mg, and S. The shale featured relatively high concentrations of Si, Fe, and S, which contributed to its enhanced fracturing ability. The sedimentation process of this shale could be categorized as active continental margin sedimentation. The source material for the sedimentary rocks originated from the Kangdian ancient land, located in the northwest. The sedimentation was primarily normal but was influenced by the presence of hydrothermal fluids in the region's active tectonic zone. [Conclusions] The upper section of the Niutitang formation was subject to a dry climate during its depositional period, featuring gentle slope sedimentation at the periphery of a stagnant basin and a lack of oxygen. High water salinity, ample land supply, and low water body paleoproductivity characterized this region. Conversely, the lower section experienced a humid climate and served as a deep-water retention basin. Here, the land supply was limited, but water salinity and paleoproductivity were high, leading to the accumulation of organic matter. The aquatic setting was primarily anaerobic, conditions that were conducive to the preservation of organic matter, and provided an optimal sedimentary environment for the generation and concentration of shale gas.

Key words Shale reservoir, Element logging, Interpretation and processing, Geochemistry, Depositional environment

页岩气是一种具有广阔应用前景的清洁能源,目前我国页岩气探明率仅 4.79%,发展潜力巨大。经过 10 余年科技攻关和勘探开发,我国页岩气产量取得重大突破,2023 年共生产页岩气 2.5×10¹⁰ m³,成为世界页岩气生产第二大国。当前,国内的页岩气田主产区位于四川盆地内,四川盆地外围的湘西北地区是近年来页岩气勘查的重点区块,具有页岩发育地质条件良好、富含有机质等特点,但同时面临地表和地下地质条件复杂、热演化程度高、储层物性差、勘探开发难度大等困难。与常规油气资源评价不同,为了评价页岩气的资源潜力,需要研究页岩的矿物成分和沉积环境,矿物成分是优质储层形成的基础,沉积环境控制着储层的空间发育,因此利用元素地球化学特征反演古沉积环境,对了解储层品质、可压性和空间发育特征等是非常必要的。通过元素测井解释和处理的页岩储层的特征参数,可为页岩气地质研究和古沉积环境恢复提供支持。

20世纪70年代,人们开始使用地球化学方法对构造环境、大地构造背景和成矿环境进行分析,岩石地球化学分析在地质找矿领域得到推广和应用,科学地指导了矿产的勘探和开发。近些年来,随着复杂油气藏和非常规储层的勘探和开发,针对复杂油气藏和非常规储层的评价和分析,就变得越来越重要。李舟波等[1]研究认为地层元素俘获测井对建立岩性剖面、了解元素丰度和矿物成分的变化、重建地球化学剖面等方面有特殊作用;袁祖贵[2]利用元素俘获测井能够探测地层元素的含量,对元素含量和组合关系进行分析,为沉积环境研究提供了依据;哈里伯顿公司研发了元素伽马俘获谱测井仪 GEM(Gamma Elemental Mineralogical Analysis Logging Tool);杨兴琴等[3]通过地层元素分析测井可解决储层的矿物成分测量和岩性识别问题;通过地层元素的氧化物闭合模型处理和解释,得到地层的矿物含量,进而对复杂储层的矿物进行识别;廖东良[4]依据建立的元素俘获测井响应方程,利用反演方法确定矿物类型,计算矿物含量、骨架密度及脆性指数,可以评价页岩地层的矿物及含量、脆性指数等,从而指导页岩地层的压裂设计与施工;张鑫等[5]利用 GEM 测井处理解释得到的刚性矿物含量,对地层"脆性"矿物含量开展评价,为试油压裂层段的选取提供依据;樊云峰等[6]通过建立矿物含量计算模型,可以获取页岩油储层精细岩性特征,进而开展页岩油综合评价。

1998 以来,元素俘获测井虽然在石油勘探领域取得了一些进展和较多成果,但主要应用于常规的砂、泥岩剖面的岩性识别和地层对比上,而对元素俘获测井在非常规页岩储层的沉积环境辨识和地层评价等方面的应用资料和文献匮乏,特别是尚未见到利用元素测井对页岩储层沉积古气候、古盐度、古沉积环境进行系统研究的报道。

元素俘获测井可以获取地层中的岩石元素含量,与岩心测试和分析相比,具有数据连续、时效高、成本低的特点,因此以元素俘获测井为核心的页岩气评价和分析方法,可以为页岩气的勘探开发,提供大量有用的信息。近些年来,元素俘获测井在北美页岩气储层评价中,得到了迅猛的发展和广泛的应用。GEM 能够直接测量地层中常量元素,如 Mg、Al、Si、S、K、Ca、Ti、Mn、Fe 和 Gd等,这些元素来源主要为陆源沉积、化学沉积和生物沉积等,可以用来指示沉积条件,具有明显的指相意义。

本文在保靖页岩气区块 GEM 测井成果的基础上,通过岩心分析数据标定,获得页岩矿物成分和元素组合特征,以此为基础对研究区页岩气大地构造背景和沉积环境进行分析和评价,以期对该区页岩气精细勘探和规模开发提供科学依据。

1 地质概况

保靖页岩气区块在大地构造上属于中扬子准地台西缘的湘鄂西隔槽式冲断褶皱带,横跨宜都一鹤峰复背斜和桑植一石门复向斜,区内主要页岩气勘探目标为马蹄寨一野竹坪向斜,钻探目标主要为龙马溪组和牛蹄塘组,近年来在该区块共钻井8口,其中有4口井进行了元素俘获测井,元素俘获测井目的主要是确定组成地层的矿物含量,为岩性识别、储层评价和沉积环境恢复提供依据,本次以保靖区块页岩气直探井—BY2井为例。

BY2 井位于湖南省湘西州保靖县昂洞乡新桥村北 200 m,构造位置位于湖南保靖页岩气区马蹄寨一野竹坪向斜东翼,为湖南保靖区块的第一口页岩气深探井,设计井深 3 217 m,完钻井深为 3 275 m,元素测井测量井段为 2 522.32~3 275 m,地质目的层为下寒武统牛蹄塘组。

2 GEM 元素俘获测井原理和性能

2.1 元素俘获测井原理

哈里伯顿的 GEM 元素俘获谱测井仪通过镅铍中子源向地层中发射 4 MeV 的快中子,快中子与地层核元素主要发生非弹性散射,释放出 γ 射线,之后经过多次散射后减速为热中子,热中子被地层中元素俘获后发出俘获 γ 射线 $^{[7]}$ (图 1), γ 射线的能量和数量取决于特定的核元素,每一种核元素均有特殊的俘获 γ 射线特征谱。GEM 通过锗酸铋(Bi4Ge3O12,BGO)晶体探测器记录这些非弹性 γ 射线和俘获 γ 射线,获得各种元素的测量谱,通过解谱和处理解释,得到地层元素的质量百分比和对应矿物的体积百分比 $^{[8]}$ 。

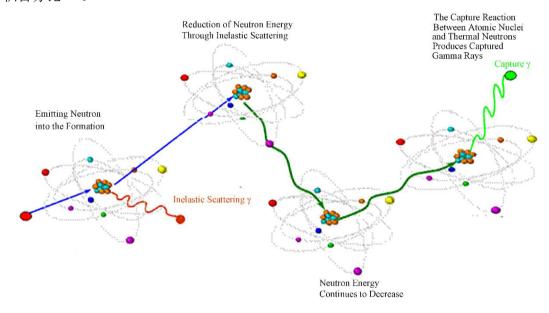


图 1 中子与地层的作用过程 Fig.1 Interaction between neutrons and strata

2.2 地层元素的测量

根据地球化学分析, 地壳中自然存在的化学元素有 90 多种, 常量元素有氧 (O) 46.6%、硅 (Si) 26.75%、铝(Al) 8.13%、铁(Fe) 5%、钙(Ca) 3.65%、钠(Na) 2.83%、钾(K) 2.59%、镁(Mg) 2.09%等, 这 8 种主要元素占据了地壳中元素质量的 98.59%。

同时,一些特定的元素往往是一些典型矿物的指示元素(表 1),如石英中富含硅元素,白云岩和方解石中含有钙元素,石膏和黄铁矿中含有硫元素,高岭石等黏土成分中富含铝元素等。因此,通过测定主要元素的含量,再通过处理和解释方法,建立起元素质量百分比和矿物成分百分比的关系,就可以对储层的矿物组成进行定性和定量的分析^[9]。

表 1 常量元素与矿物的对应关系
Table 1 Relationship between major elements and minerals

元素 Element	矿物 Mineral
硅 Si	石英 Quartz
钙 Ca	方解石、白云石 Calcite, Dolomite
硫 S	石膏、黄铁矿 Gypsum, Pyrite
铁 Fe	黄铁矿、菱铁矿 Pyrite, Siderite
铝 Al	蒙脱石、伊利石 Montmorillonite, Illite

2.3 GEM 元素俘获测井仪的仪器结构

GEM 仪器分两部分,上部为电子线路、下部为测量探头(图 2)。仪器通过中子源室外装的 ¹⁵Ci 镅铍同位素中子源向地层发射快中子,利用 BGO 进行非弹性γ和俘获γ的采集,BGO 晶体外覆盖热中子屏蔽层,防止中子源发出的中子直接作用于 BGO ^[10]。BGO 将γ射线转化为荧光,从而实现γ射线的间接探测,由于 GEM 采用增大的 BGO 晶体探头,光峰识别灵敏,可实现对俘获截面较小的镁、铝等元素的直接测量。

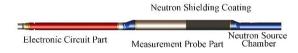


图 2 GEM 元素俘获谱测井仪结构

Fig.2 Structure of the GEM element capture spectrum logging tool

GEM 仪器是新一代地球化学元素测井仪器,具有适用范围广,能在各种井况和高温高压环境下工作(表 2)。

3 GEM 测井解释

表 2 GEM 元素俘获谱测井仪技术参数 Table 3 Technical parameters of the GEM element capture spectrum logging tool

测量指标 Measurement range			
最大耐压 Max Pressure / MPa	137	最大耐温	177
		Max temperature	√°C
硬件参数 Hardware parameters			
放射源类型 Type of radiation source	55.5×10 ¹⁰ Bq 镅铍中子源 55.5×10 ¹⁰ Bq americium	beryllium neutron source	
晶体类型 Crystal type	锗酸铋晶体(Bi4Ge3O12)闪烁计数器 BGO scintilla	ation counter	
采样间隔 Sampling interval / point·m ⁻¹	10 个 Ten points		
测量参数 Measurement parameters			
伽 马 测 量 能 级 范 围 Gamm measurement energy level range / MeV	a 0.6~9.5		
纵向分辨率	457.2	探测范围	152.4
Vertical resolution / mm		Detection range /	mm
初始测量曲线 Initial measurement curve	H、C、O、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Ti、M H, C, O, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Gd ele		
解谱处理方法 Spectral analysis processing method	通过氧化物闭合模型计算的 Mg、Al、Si、S、K质量百分比	X、Ca、Ti、Mn、Fe 和	Gd 等元素的
	Mass percentages of elements such as Mg, Al, Si, Susing the oxide closure model	S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, and	Gd calculated

3.1 测井信息

为了精确评价页岩储层品质特征和获取矿物成分含量,在 BY2 井Ø215.9 mm 三开井段(2 510~3 270 m)开展 GEM 元素俘获测井,井内为水基钻井液介质(泥浆密度 $1.19~\rm g\cdot cm^{-3}$,在温度 $18~\rm ^{\circ}C$ 时,泥浆电阻率为 $0.56~\rm ^{\circ}C$ m);经过测井处理和解释,获得 GEM 测井元素能谱曲线,结合区域地层资料和露头岩性特征,对该井地层矿物成分进行定量的分析,提供矿物及流体的体积百分含量数据。GEM 解释成果使用岩心 X 衍射分析(X-ray diffiraction,XRD)分析数据进行标定,以提高测井解释的精度和准确性。

根据区域地质资料和岩心测试,认为 BY2 井地层的主要矿物是石英、长石、伊利石、绿泥石、黄铁矿、干酪根、方解石及白云石等。

3.2 GEM 资料处理和分析

3.2.1 矿物和流体的选择

BY2 井 GEM 测井层段为寒武系下统石牌组(ε 1s)-陡山沱组(Z_2 d),其中牛蹄塘组黑色泥/页岩发育,富含有机质,石英矿物含量较高,是较好的烃源岩层,具有一定的页岩气勘探潜力(表3)。

表 3 BY2 井 GEM 测井分层对比表

Table 3 Comparison of GEM logging stratification in the BY2 Well

系 System	统 Series	组 Group	代号 Code	底深 Bottom depth/m	厚度 Thickne ss/m	岩性描述 Lithology description	沉积相 Sedimentary facies
		清虚洞组 Qingxudong	€ 19	2173	162	深灰色灰岩、泥质灰岩、云质灰岩 Dark gray limestone, muddy limestone, and cloudy limestone	台地陆棚 Platform shelf
寒武系 下统 Lower Cambrian Series		石牌组 Shipai	€ 1s	3071	898	深灰、灰黑色泥岩夹深灰色砂质泥岩、含灰泥岩,底部灰黑色泥岩、含碳泥岩 Dark gray, grayish black mudstone mixed with dark gray sandy mudstone, containing limestone, bottom grayish black mudstone, containing carbon mudstone	浅海陆棚 Shallow sea shelf
		牛蹄塘组 Niutitang	€ ın	3114	43	深灰色泥质灰岩、灰质泥岩 Dark gray argillaceous limestone, calcareous mudstone	滞流盆地缓坡 Slow slope of stagnant basin
			$\mathbf{\epsilon}_{\scriptscriptstyle \mathrm{I}}$ n	3171. 5 57. 5		灰黑色炭质泥岩,底部含磷结核 Grey black carbonaceous mudstone with phosphorus nodules at the bottom	滞流盆地 Stagnant basin
	上统	留茶坡组 Liuchape	Z ₂ 1	3239	67. 5	灰黑、深灰色硅质岩夹少量炭质泥岩 Grey black, dark gray siliceous rock with a small amount of carbonaceous mudstone	滞流盆地 Stagnant basin
震旦系 Sinian	Upper Series	陡山坨组 (未穿) Doushantue (TD)	Z_2 d	3275. 0 ↓	36	灰色灰质云岩 Gray gray limestone	滞流盆地 Stagnant basin

为了获得精准的元素测井解释结果和元素丰度特征,GEM 测井解释模型和矿物的选择参考 BY2 井岩心 XRD 分析数据,通过岩心分析得到的矿物体积百分含量,对元素测井的解释进行刻度,使 GEM 测井解释结果与岩心分析的矿物体积百分含量基本吻合(图 3)。

根据岩心 XRD 分析, 牛蹄塘组矿物含量以石英和黏土矿物为主, 局部碳酸盐类矿物较发育。其中石英含量 7.9%~81.3%、钾长石 0~9.6%、斜长石 0~14.1%、方解石 0~70.8%、白云石 14.8%,黄铁矿 3.8%~14.8%、黏土矿物 4.6%~44.1%;整体上,由上到下石英含量在增加,碳酸盐矿物在减少(图3)。

据黏土矿物分析,黏土矿物主要以伊利石和伊蒙混层为主;其中伊利石含量为64%~97%、伊蒙混层为2%~39%、绿泥石为0~14%(图4)。

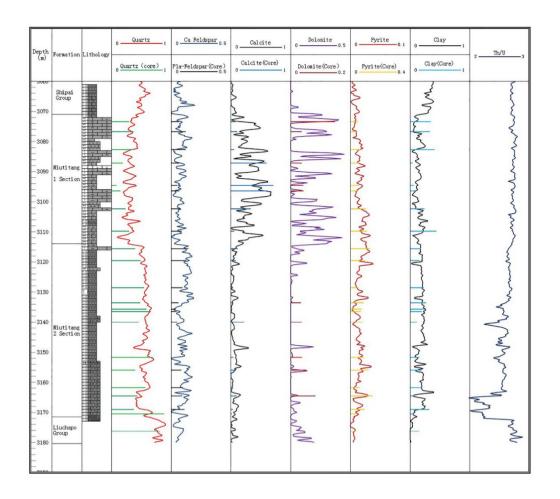


图 3 BY2 井牛蹄塘组岩心分析与 GEM 测井矿物含量标定图

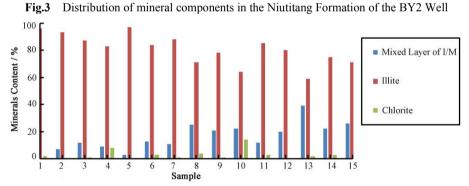


图 4 BY2 井牛蹄塘组黏土矿物分布图 (3 102.39~3 170.5 m, 彩图见网络版)

Fig.4 Distribution of clay minerals in the Niutitang Formation of the BY2 Well (3 102.39~3 170.5 m, color online) 根据以上资料的信息,选择矿物成分为干酪根、石英、长石、方解石、白云石、黄铁矿、伊利石(或伊蒙混层),其余矿物如蒙脱石等由于含量甚微且属于相对不稳定的矿物,不予考虑。硅元素主要存在于石英和伊利石中,铝元素主要存在于伊利石中,钙元素主要存在于斜长石、方解石、白云石中,镁元素主要存在于白云石中,铁元素主要存在于绿泥石、黄铁矿中;由于该井是页岩气井,流体种类选择气和水。

3.2.2 GEM 测井解释

1)牛蹄塘组上段(3071~3114m),岩性为泥质灰岩夹灰质泥岩。GEM解释结果本段地层黏土矿物含量低,石英、长石含量降低,碳酸盐矿物含量升高,与岩心分析吻合。岩石化学成分以低Si

(18.97%)、高 Ca(15.85%)为特征,含 Fe(2.69%)、Mg(2.11%)、Al(2.01%)、S(1.63%)元素,Ti、Mn等元素微量,Ca、Mg含量较高反映灰质页岩发育,S含量较高反映缺氧环境。

2) 牛蹄塘组下段(3 114~3 171.5 m),岩性为泥岩、含碳泥岩。GEM 解释结果本段地层干酪根含量高,与岩心分析结果吻合,为主要页岩气目的层段。岩石化学成分以高 Si(34.41%)、低 Ca(2.72%)元素为特征,含 Al(4.15%)、Fe(3.21%)、Mg(0.27%)、S(1.78%)元素,Ti、Mn微量,高 Al表示黏土质页岩发育,同时反映出陆源碎屑物来源明显增多,有机质丰富。

牛蹄塘组自上而下岩石化学成分变化较大,Si、Al、Fe、S元素含量增加,Ca、Mg元素含量减少,指示随沉积水体的加深,灰质页岩逐步向黏土质页岩转变,页岩中石英、黄铁矿等脆性矿物含量增加,页岩储层可压性变好(表 4、图 5)。

表 4 牛蹄塘组 GEM 元素测井干重比分段统计, ω 平均值(小数)

Table 4 Average layered distribution of GEM element weight ratios in the BY2 Well (decimal format)

地层名称	水井 海	※ 铝	钙	铁	钾	镁	锰	硅	硫	钛	岩性 Lithology	沉 积 相
Formation	Depth	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Si	S	Ti		Sedimentary
组 Group 段	/ m										facies	
Section												
牛蹄塘组上段	3	0.020 1	0.158 5	0.026 9	0.015 1	0.021 1	0.000 2	0.189 7	0.016 3	0.003 7	灰色泥质灰岩	岩滞流盆地缓坡
Niutitang Upper €1n	071~3 114										Gray argillaceou limestone	sSlow slope of stagnant basin
下段	3	0.041 5	0.027 2	0.032 1	0.018 3	0.002 7	0.000 2	0.344 1	0.017 8	0.002 4	黑色泥页岩	滞流盆地
Lower	114~3										Black shale	Stagnant basin
	171.5											-

4 讨论

由于黑色页岩质纯性脆,富含有机质、硫化物、笔石化石等,通常形成于缺氧的滞水环境,较好地保留地质历史时期古生态和原始古气候环境信息,根据不同元素对沉积环境和氧化还原条件的响应不同,利用沉积物中元素含量和比值作为研究参数,可用来重建沉积时古气候、古盐度、古氧相环境等;利用元素比值和图版,能够较好地反映源区性质及其构造背景等,可为古地理环境恢复提供依据[11]。

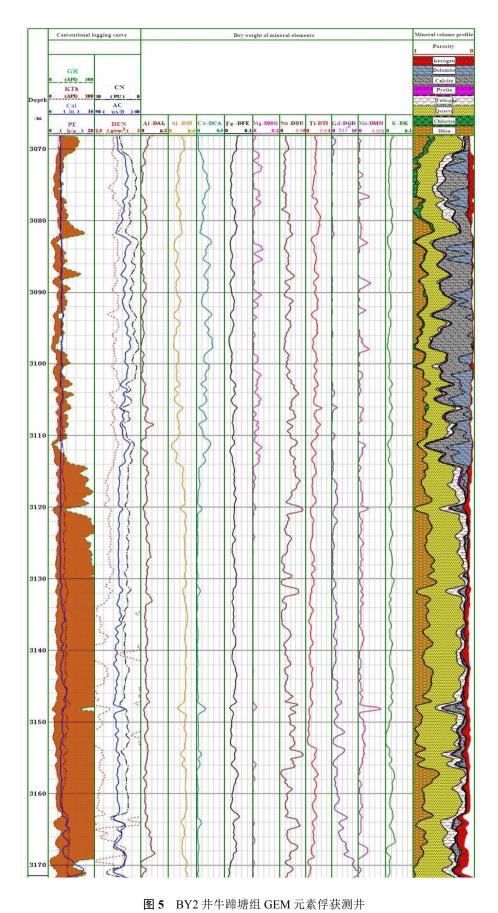


Fig.5 GEM element capture logging of the Niutitang Formation in the BY2 Well

4.1 源区构造背景

大地构造背景是控制盆地内沉积物风化、搬运和沉积的主要因素,对沉积岩粒度、矿物成分和元素组成等影响重大。一般认为,Si、Al 和 Ti 在海水中很稳定,可以指示陆源碎屑的输入,而 Fe、Mn 等元素易受水质变化的影响,是热液参与的指标。人们常用 ω (Al/Si) 来判别沉积岩中石英的富集程度和物源的来源类型, ω (Al)/ ω (Al+Fe+Mn) 比值可用以判断热液来源 [12]。

在活动大陆边缘的沉积物中 Fe、Mg、Al/Si 含量明显比被动大陆边缘的沉积物高,利用岩石的 Fe+Mg—Ti 和 Fe+Mg—Al/Si 图版可判别沉积物源区的构造背景^[13]。牛蹄塘组样品 Fe+Mg—Ti 和 Fe+Mg—Al/Si 图版上的投点落在活动大陆边缘区域内(图 6),结果表明,物源区构造背景主要与活动大陆边缘相关,据区域资料,早寒武世龙王庙期一中奥陶世,研究区西北端康滇隆起发生小规模隆升,呈现为西北高、东南低的古地理格局,西北端康滇古陆存在中性火山岩组成的物源区,其物源有可能来自西北的康滇古陆。

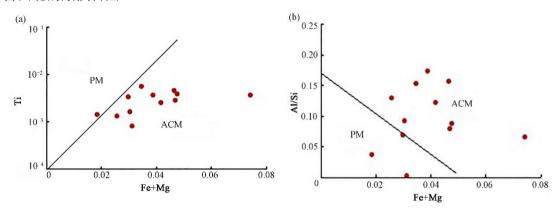


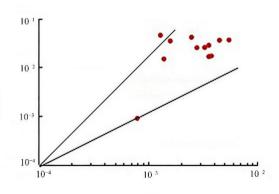
图 6 主量元素判别源区大地构造背景判别 (a) Fe+Mg—Ti 图版,(b) Fe+Mg—AL/Si 图版 Fig.6 Identification of major elements in the tectonic background of the source area(a) Fe+Mg—Ti diagram , (b) Fe+Mg—AL/Sidiagram

*ACM—Active continental margin, PM—Passive continental margin

4.2 物源分析与沉积再循环

4.2.1 硅铝系数ω(Si/Al)、铝钛系数ω(Al/Ti)

牛蹄塘组岩性主要为泥页岩,泥灰岩和灰岩,具有混积特征,根据硅铝系数 ω (Si/Al)、铝钛系数 ω (Al/Ti)可用以判断岩石源岩类型。前人研究认为,陆壳中 Si/Al 接近 3.6,如果沉积岩中 ω (Si/Al) \leq 3.6 时,表明其物源主要为陆源,反之则表明沉积物有生物或热水作用的补充。当 ω (Al/Ti) 为 8~21 时,指示物源来源于中性岩(镁铁质岩)的沉积物、 ω (Al/Ti)>21,指示物源来源于基性岩(长英质岩)的沉积物 ω (Si/Al)=8.29~9.44,平均为 8.87,指示物源有生物或热水沉积物的参与; ω (Al/Ti)为 5.43~17.29,平均为 11.36,且分布较为稳定,表明的母岩主要来自中性沉积岩,还受到深部镁质花岗岩物源的影响(图 7)。



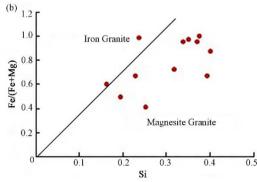


Fig.7 Source characteristics of the Niutitang Formation (a)AL—Ti diagram, (b) Fe/(Fe+Mg)—Si diagram

4.2.2 ω(Al)/ω(Al+Fe+Mn)比值

大陆边缘沉积物占海洋沉积物总量的一半以上,其沉积物中 ω (Al)/ ω (Al+Fe+Mn)比值要大于远洋盆地和大洋中脊的沉积物 $^{[15]}$ 。牛蹄塘组上段 ω (Al)/ ω (Al+Fe+Mn)为 0.43,属于远洋盆地深水沉积物范围;下段 ω (Al)/ ω (Al+Fe+Mn)为 0.56,属于大陆边缘沉积物范围。通过 ω (Al)/ ω (Al+Fe+Mn)指标判别,牛蹄塘组沉积物的物源主要呈现大陆边缘、远洋盆地的深水环境沉积物特征(表 5、图 8)。图 8 中 Th、U 数据来自自然伽马能谱测井。

表 5 沉积环境判别指标 Table 5 Sedimentary environment identification indicators

判别指标	沉积环境指标 Se	dimentary environ	牛蹄塘组	牛蹄塘组 Niutitang Group		
Identification index	低值 中等 Low value Middle value		高值 High value	上段 Upper section	下段 Lower section	平均 Average
物源分析ω(Al)/ Provenance analysis ω (Al+Fe+Mn	积物	中脊沉 0.40~0.70 洋盆地 ridge Ocean bas	远 0.50~0.9 大陆边缘 Continental margin in	0.43	0.56	0.50
沉 积 情 况ω (Fe/Ti) Sedimentation situation	<20 正常沉积 Normal sedimentar	tion	>20 热水参与 Hot water participatio	7.27 on	13.38	10.33
ICV	<1 再循环沉积 Recirculating depo	osition	>1 首次沉积 First sedimentation	11.22	2.16	6.69

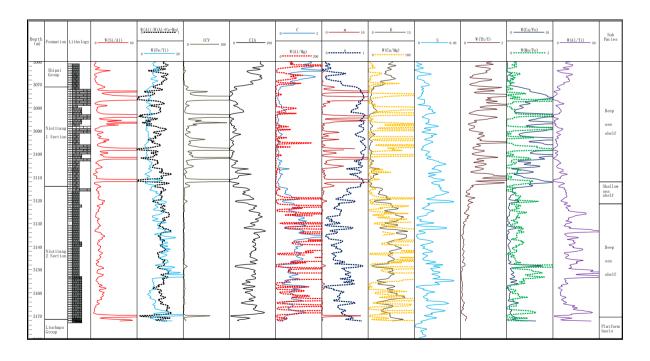


图 8 牛蹄塘组地球化学指标剖面图 Fig.8 Geochemical index profile of the Niutitang Formation

4.2.3 沉积情况

通常有热液参与的沉积物富 Si、Fe、Mn,而贫 Al、Ti、K 和 Na,RONA PA $^{[16]}$ 利用 ω (Fe/Ti)比值可甄别热水和正常海水的沉积物,当 ω (Fe/Ti)>20 时,一般属于热水成因的沉积。牛蹄塘组上段 ω (Fe/Ti)平均值为 7.27,下段 ω (Fe/Ti)平均值为 13.38,明显高于上段,其中 3 133~3 153 m 的 ω

(Fe/Ti)>20,推测牛蹄塘组上段为正常沉积,下段为有热液参与的沉积,由于研究区靠近保靖-慈利断裂带,地壳深部热液容易通过深部裂缝的混入,热液活动为表层水体带来富营养物质,有利于水体生物发育和繁盛。

 ω (Th/U)是热水活动的有效指标 [17],通常热水活动的 ω (Th/U)<1,牛蹄塘组下段多数 ω (Th/U)<0.5,也佐证了牛蹄塘组下段明显受热水沉积产物的影响。

4.2.4 成分变异指数

Cox 等认为成岩过程中的钾交代作用和碎屑岩的再循环沉积作用会导致其成分发生改变,因此有必要对样品进行再沉积作用的判别;利用成分变异指数(Index of compositional variabil,ICV)可判断细屑岩是否为再循环沉积物,其定义为式(1)。

$$ICV = \omega (Fe+K+Na+Ca+Mg+Mn+Ti)/\omega (A1)$$
 (1)

当 ICV>1 时,说明该样品含少量黏土矿物,指示其为活动构造带的首次沉积;当 ICV<1 时,说明该样品存在大量黏土矿物,代表可能经历了再循环沉积。从本次研究的 ICV 值可知,牛蹄塘组上段 ICV=11.32(均值),下段 ICV=2(均值),上段的 ICV 明显高于下段,自上而下黏土矿物增多。ICV 较高代表其基本为活动构造带的首次沉积,在沉积过程中未经历沉积物的物质循环过程,能够较好地指示源岩组分。

4.3 化学风化强度、古气候与古盐度

4.3.1 化学风化强度

上地壳主要由石英、长石等矿物组成,随着化学风化的进行,长石矿物被风化,K、Na、Ca等碱金属元素逐渐淋失,同时形成黏土矿物,风化产物中 Al 元素随风化强度增加而增大,据此,Nesbitt 和 Young [18] 提出化学蚀变指数(Chemical Alternation Index,CIA)用来表征源区的风化程度,如式(2)。

$$CIA=[\omega Al/\omega (Al+Ca*+Na+K)]\times 100$$
 (2)

式中: Ca*代表去除过量 Ca 的硅酸盐岩中的 Ca 含量。

不同气候条件下化学风化作用强度不同,CIA 能反映物源区化学风化的情况,可作为判别岩石风化程度的良好指标,CIA 与风化作用强度成正比,当 CIA<65,指示寒冷干燥气候条件下低等化学风化强度。

牛蹄塘组上段 CIA=10.38(均值),下段 CIA=47.7(均值),自上而下 CIA 增加,指示物源区 经受初等风化作用,风化强度变大。

4.3.2 古气候判别

古气候影响沉积物中的元素丰度和分布,其中 Si、Al、Ti、Mn 等元素稳定,多富集于湿热地区的海水中;而 Ca、Mg、Na、K 等元素,与干燥气候下生物成因的碳酸盐有关,其丰度一般在滨浅海地区明显增高。

1) C值

在沉积过程中,有些元素的丰度可反映沉积时期的气候变化特征,如在潮湿气候条件下,容易造成 Fe、Mn、Cr、V、Co 和 Ni 等元素富集;而在干旱气候条件下,由于蒸发作用,水体盐度升高,造成 Ca、Mg、Sr、Ba、K 和 Na 等元素容易富集。因此,赵增义等 [19] 提出利用古气候指数 C 值来判断气候指数特征,如式(3)。

$$C = \omega \left(\text{Fe+Mn+Cr+V+Co+Ni} \right) / \omega \left(\text{Ca+Mg+Sr+Ba+K+Na} \right)$$
 (3)

当 C<0.4,指示为半干旱-干旱气候; C>0.4,指示为半湿润-湿润气候。

牛蹄塘组上段 C=0.14(均值),下段 C=0.67(均值,自上而下 C 值增加,其中牛蹄塘组上段沉积期古气候为寒冷干燥,下段沉积期古气候为温暖潮湿。

2) ω(Al/Mg)比值

沉积物中的 ω (Al/Mg)比值反映沉积物沉积期的古气候,通常其高值对应温湿气候,低值对应干热气候。牛蹄塘组上段 ω (Al/Mg)=0.95(均值),反映干热气候特征;下段 ω (Al/Mg)=15.37(均值),反映湿润气候特征。

4.3.3 古盐度

1) m 值、n 值

岩石中 K、Na、Ca、P、Fe、Mn、Mg、Al、CL 等元素可用于古盐度判别。通常,K、Na、Ca、Mg 等元素含量水体盐度上升而增加,而 Fe²⁺随水体盐度上升而减少。

岩石中 Mg 主要为咸水环境中强烈蒸发的产物,Al 只有在水体存在一定盐度时才以 Al_2O_3 形式沉淀,因此 m 值 ω (Mg/Al)是判别古盐度的敏感性指标 [20]:

$$m=10^2\times\omega$$
 (Mg) $/\omega$ (Al) (4)

Fe 是常见的造岩元素,Fe 具有明显的变价性特征,Fe 在还原环境和酸性环境铁呈 Fe²⁺溶解,氧化环境和碱性环境铁呈 Fe³⁺沉淀。岩石中 ω Ca/ ω (Ca+Fe)比值对古盐度的变化敏感,Ca/(Ca+Fe)高值指示高盐环境,低值则反映淡水环境,因此,n值(Ca/Fe²⁺)为判断古盐度的敏感指标:

$$n = \omega (Ca) / \omega (Ca + Fe^{2+})$$
 (5)

牛蹄塘组上段 m=104.98、n=0.85,反映高盐度的水体介质;下段 m=6.51、n=0.46,反映中等盐度的水体介质。

2) ω(Ca/Mg)比值

由于镁盐要比钙盐难于沉积,在化学沉积分异作用下,沉积物中 Ca 比 Mg 更加富集;在机械沉积分异作用下,随着粒度变细,水体加深,盐度增高,碱性增强, $\omega(Ca/Mg)$ 呈递增趋势,因此 $\omega(Ca/Mg)$ 比值与盐度、碱度呈正相关,可用来判断古盐度和酸碱度。牛蹄塘组 $\omega(Ca/Mg)$ =8.79(均值),反映为盐度、碱度的水体介质。

4.4 古氢相

页岩的元素主要由 Si、Al、Fe 等多种元素组成的,元素组合可反演沉积环境和氧化还原条件。若页岩中酸性元素 ω (Si、Al、Ti)含量高,反映为弱还原沉积环境,力学脆性好;页岩中碱性元素 ω (Fe、Ca、Mg、Mn)含量高,反映为强还原沉积环境。因此,可采用酸碱比(K)反映还原性的强弱,用式(6)计算,K值越低,还原性越强^[21]。

$$K = \omega \left(\text{Si+Al+Ti} \right) / \omega \left(\text{Fe+Ca+Mg+Mn} \right)$$
 (6)

通过 K 值计算,牛蹄塘组沉积期整体为水体较深的缺氧环境,有利于有机质的保存。自上而下,K 值增加,说明下段石英含量增多,页岩可压性变好。

S是黑色页岩常见元素, S与沉积环境关系密切, 在页岩常以黄铁矿形式出现, 是页岩形成环境的良好指标。牛蹄塘组页岩 S含量为 0.017, 指示为还原环境。

在还原环境条件下,黏土质和有机质沉积时容易吸附大量的铀离子,造成优质页岩中铀离子异常高。一般认为 ω (Th/U)<2,指示缺氧环境,形成海相页岩。牛蹄塘组上段 ω (Th/U)=1~4,下段 ω (Th/U)<2,也佐证了牛蹄塘组沉积环境为海相还原环境。

4.5 古水深

某些元素在沉积过程中随水深变化呈现规律性的分散和聚集,如 Mn 和 Al 含量等随水深增加而增加的,而 Fe、Ca、Mg 含量具有随水深增加而减少的规律,对于古水深有较好的指示意义。

沉积岩的地球化学研究揭示, ω (Mn/Fe)×100 值随着水深的增加而增加,Ca/Fe 值随着水深的增加而降低,因此采用 ω (Mn/Fe)×100、Ca/Fe 值来表征水深变化。牛蹄塘组上段 ω (Mn/Fe)×100、 ω (Ca/F)e 值分别为 0.65、6.51,牛蹄塘组下段 ω (Mn/Fe)×100、 ω (Ca/Fe)值分别为 0.79、0.92,反映牛蹄塘组上段沉积期水体较浅,下段沉积期水体较深;古水深自上而下呈逐渐增加的趋势,与区域资料该时期发生大规模海侵的古地理事件一致。

4.6 古生产力

在高生产力的水体中,水中的 Al 容易被有机质的表面吸附而络合沉淀,因此页岩 Al 含量高指示水体中有机质丰富,初级生产力较高。

沉积物中的 ω (Al/Ti)变化代表水体中颗粒物的沉降通量和初级生产力的改变,利用 ω (Al/Ti)比值可以反演不同地质年代初级生产力情况 $^{[22]}$ 。

牛蹄塘组上段 ω (Al/Ti)较小,指示沉积期有机质来源有限,水体古生产力低下;牛蹄塘组下段 ω (Al/Ti)较高,与近代江河沉积物 ω (Al/Ti)比值相当,表明沉积期有机质来源丰富,水体古生产力较高,具备形成优质烃源岩的有利条件(表 6)。

表 6 牛蹄塘组页岩 Al/Ti 比值

	澳 大 利 亚	中国 China				牛蹄塘组 Niutitang	
	Australia PAAS	鄂尔多斯盆地 Basin	Ordos 珠江 The Pearl River	黄 河 Yellow River	长 江 Yangtze River	上 段 Upper section	下 段 Lower section
Al/Ti	14	18.75	15.59	15.6	16.8	5.43	17.2
源 Data	岩 Archaean		岩心 南海北部表层 mationSurface layer in the endong northern South China Sea			元素测井 GEM	元素测井 GEM

4.7 沉积环境探讨

在寒武纪早期,由于发生大规模海侵,从西北向东南海水加深,中扬子区沉积了一套黑色泥页岩建造即牛蹄塘组页岩;后期沉积环境逐渐变浅,由早期深水陆棚逐渐向浅水陆棚及潮坪演化,但湖南保靖区块基本为深水陆棚相。

牛蹄塘早期,保靖区块为缺氧滞留型盆地沉积,沉积的岩石主要为一套灰黑色薄层状放射虫硅质岩夹黑色碳质绢云母板岩(图 9(a~c))。层内富含黄铁矿团块及星散状黄铁矿粒,含较多的有机碳,水平纹层发育。偶见球接子类和三叶虫化石,放射虫呈纹层状富集出现,含量可达 20%~40%。上述特征表明,该种盆地远离陆源区,为几乎无陆源供应的平静、滞流还原的深水环境,水体古生产力较高,沉积厚度不大,表明它具有非补偿盆地的性质。

牛蹄塘晚期,保靖区块为滞留盆地边缘缓坡碎屑岩一碳酸盐岩混积陆棚相。其岩性为灰黑色瘤状泥质灰岩、生物屑灰岩、砂屑灰岩夹灰黑色泥岩、粉砂岩、细粒钙质石英砂岩等(图 9(d))。该相带有机质来源有限,水体古生产力较低,但底栖生物繁盛,遗迹化石丰富。由于海水畅通,物源供给充分,所以黄铁矿基本消失,碳酸盐岩以泥晶灰岩、砂屑灰岩为主,局部可见压溶缝合线构造,其碎屑岩以夹层出现在碳酸盐岩之间,发育透镜状层理、脉状层理、楔状层理、槽状层理等,为碳酸盐岩缓坡浊积砂沉积。



图 9 BY2 井牛蹄塘组岩心照片 (a) 牛蹄塘组下部碳质泥岩, (b) 牛蹄塘组底部硅质岩, (c) 牛蹄塘组底部层面发育磷结核, (d) 牛蹄塘组上部泥晶灰岩夹黑色泥岩

Fig.9 Lithological image of the Niutitang formation in the BY2 Well (a) Carbonaceous mudstone in the lower part of the Niutitang Formation, (b) Siliceous rock at the bottom of Niutitang Formation, (c) Phosphorus nodules develop at the bottom layer of the Niutitang Formation, (d) The upper part of the Niutitang Formation is composed of muddy limestone mixed with black mudstone

6 结语

- 1) GEM 元素俘获测井仪解决常规测井资料难以识别储层矿物成分的问题,能够直接测量地层中Mg、Al、Si、S、K、Ca、Ti、Mn、Fe 和 Gd 等 10 种元素,这些元素主要来自上地壳,由陆源沉积、化学沉积和生物沉积等形成,可以指示当时的沉积条件,具有明显的指相意义,有助于页岩沉积环境的研究和页岩储层的有利区的选择。
- 2)BY2 井 GEM 测井解释结果与岩心测试基本一致,反映出矿物模型选择的合理性,根据 GEM 测井解释,页岩矿物组成受沉积相控制明显,牛蹄塘组上段页岩矿物组成表现出"低硅高钙"特征,下段页岩矿物组成表现出"高硅低钙"特征;随着沉积水体的加深,页岩岩相类型由灰质页岩和混合质页岩向硅质页岩转变。页岩中元素以 Si、Al、Fe 为主,少量的 K、Ca、Mg、S等,自上而下页岩中 Si、Al、Fe、S等元素含量增加,储层的脆性指数也相应增大,岩石的可压性更好。
- 3)GEM 元素测井为岩相古地理研究和恢复古沉积环境提供了新方法和思路,利用 GEM 元素测井的连续性,建立完整的牛蹄塘组地球化学指标剖面,根据页岩 $\omega(Al)/\omega(Al+Fe)$ 、 $\omega(Fe/Ti)$ 指标,牛蹄塘组页岩沉积物源岩的原始物质应来自西北端康滇古陆,基本为活动大陆边缘、有热液参与的沉积,能够较好地指示源岩组分;根据 C、m、n、K、 $\omega(Ca/Mg)$ 、 $\omega(Al/Ti)$ 等指标,牛蹄塘组上段沉积期古气候干燥,为缺氧的滞留盆地边缘缓坡沉积,水体盐度高,陆源供给充分,古生产力低下;牛蹄塘组下段沉积期古气候温暖潮湿,古水体为盐度较高的咸水环境,有机质来源丰富,水体具有较高的古生产力,有利于有机质生成,缺氧滞留型盆地深水沉积环境,有利于有机质保存,为页岩气的富集成藏提供了物质基础。
- 4)当前,GEM 元素俘获测井尚未提供微量元素(如 Cu、V、Ni、Mo等)的解释和处理;元素 俘获测井在页岩储层的评价和应用,主要集中在页岩元素的测量和矿物体积的计算方面,并未足够涉及到页岩储层脆性和可压性分析,页岩气储层的可压性参数大多还使用电成像和偶极子声波进行估算,随着元素俘获测井方法的发展和创新,希望能在今后的工作中予以重视和开展深入研究。

作者贡献声明

李斌负责研究的提出、设计,沉积环境分析,文章的起草及最终版本修订;董振国负责资料的搜集及整理、仪器工作原理;罗群负责测井资料的处理及解释,论文的修改和润色。

参考文献

- 1 李舟波, 王祝文. 科学钻探中的元素测井技术[J]. 地学前缘, 1998, **5**(1): 119 130. LI Zhoubo, WANG Zhuwen. Technique of elemental logging in scientific drilling project[J]. Earth Science Frontiers, 1998, **5**(1): 119 - 130.
- 2 袁祖贵. 用地层元素测井(ECS)资料研究沉积环境[J]. 核电子学与探测技术, 2005, **25**(4): 347 352, 357. DOI: 10.3969/j.issn.0258-0934.2005.04.003.
 YUAN Zugui. Using elemental capture spectroscopy (ECS) data to study depositional environment[J]. Nuclear Electronics &

Detection Technology, 2005, **25**(4): 347 – 352, 357. DOI: 10.3969/j.issn.0258-0934.2005.04.003.

- 3 杨兴琴, 王环. 地层元素测井技术: 解决复杂储层岩性识别问题[J]. 测井技术, 2011, **35**(3): 296. DOI: 10.16489/j.issn.1004-1338.2011.03.021.
 - YANG Xingqin, WANG Huan. Formation element logging technology: solving the problem of lithology identification of complex reservoirs[J]. Well Logging Technology, 2011, **35**(3): 296. DOI: 10.16489/j.issn.1004-1338.2011.03.021.
- 4 廖东良. 页岩地层 ECS 测井资料解释新方法及其应用[J]. 石油钻探技术, 2015, **43**(4): 102 107. DOI: 10.11911/syztjs.201504018. LIAO Dongliang. Interpretation and application of ECS logging data in shale formations[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2015, **43**(4): 102 - 107. DOI: 10.11911/syztjs.201504018.
- 5 张鑫, 郑佳奎, 吴都, 等. 地层元素测井在三塘湖盆地页岩油评价中的应用[J]. 新疆石油天然气, 2019, **15**(3): 22 27. ZHANG Xin, ZHENG Jiakui, WU Du, *et al.* Application of gamma elemental mineralogical analysis logging in shale oil evaluation of santanghu basin[J]. Xinjiang Oil & Gas, 2019, **15**(3):22 27.
- 6 樊云峰, 安纪星, 岳爱忠, 等. 基于地层元素测井的页岩油储层评价[J]. 测井技术, 2022, **46**(5): 563 571. DOI: 10.16489/j.issn.1004-1338.2022.05.010. FAN Yunfeng, AN Jixing, YUE Aizhong, *et al.* Shale oil reservoir evaluation based on formation element logging[J]. Well

Logging Technology, 2022, 46(5): 563 - 571. DOI: 10.16489/j.issn.1004-1338.2022.05.010.

- 7 张浩宇, 吴文圣, 熊世涛. 造岩元素中子γ测井仪器结构优化研究[J]. 核技术, 2022, **45**(9): 090402. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.his.45.090402.
 - ZHANG Haoyu, WU Wensheng, XIONG Shitao. Optimal design of neutron gamma logging tool for rock-forming elements[J]. Nuclear Techniques, 2022, 45(9): 090402. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.090402.
- 8 张丽, 韩笑, 于华伟, 等. D-D 中子孔隙度测井泥质影响及校正研究[J]. 核技术, 2022, **45**(5): 050501. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.050501.
 - ZHANG Li, HAN Xiao, YU Huawei, et al. Lithology affects and correction of neutron porosity logging using D-D source[J]. Nuclear Techniques, 2022, 45(5): 050501. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.050501.
- 9 郭聪, 张冲, 朱林奇, 等. 基于元素俘获测井的页岩脆性评价方法及应用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2017, **36**(6): 1040 1047. DOI: 10.3969/j.issn.1007-2802.2017.06.020.
 - GUO Cong, ZHANG Chong, ZHU Linqi, *et al.* Method and application of shale brittleness evaluation based on elemental capture spectroscopy logging[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2017, **36**(6): 1040 1047. DOI: 10.3969/j.issn.1007-2802.2017.06.020.
- 10 赵军, 徐烁, 彭浩, 等. 利用取心分析数据提高元素俘获测井矿物含量解释精度[J]. 测井技术, 2018, **42**(1): 49 53. DOI: 10.16489/i.issn.1004-1338.2018.01.009.
 - ZHAO Jun, XU Shuo, PENG Hao, *et al.* Improving interpretation accuracy of ECS mineral content with core analysis data[J]. Well Logging Technology, 2018, **42**(1): 49 53. DOI: 10.16489/j.issn.1004-1338.2018.01.009.
- 11 刘安, 李旭兵, 王传尚, 等. 湘鄂西寒武系烃源岩地球化学特征与沉积环境分析[J]. 沉积学报, 2013, **31**(6): 1122 1132. DOI: 10.14027/j.cnki.cixb.2013.06.014.
 - LIU An, LI Xubing, WANG Chuanshang, *et al.* Analysis of geochemical feature and sediment environment for hydrocarbon source rocks of Cambrian in west hunan-hubei area[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2013, **31**(6): 1122 1132. DOI: 10.14027/j.cnki.cjxb.2013.06.014.
- 12 毛瑞勇, 张杰, 冷济高, 等. 岑巩页岩气区块牛蹄塘组黑色页岩稀土元素地球化学特征及沉积环境分析[J]. 矿物岩石, 2016, **36**(4): 66 73. DOI: 10.19719/j.cnki.1001-6872.2016.04.009.
 - MAO Ruiyong, ZHANG Jie, LENG Jigao, *et al.* Geochemical characteristics of rare earth elements and depositional environments of the niutitang formation black shale in Cen'gong shale gas block[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2016, **36**(4): 66 73. DOI: 10.19719/j.cnki.1001-6872.2016.04.009.
- Bhatia M R. Plate tectonics and geochemical composition of sandstones: a reply[J]. The Journal of Geology, 1985, **93**(1): 85 87. DOI: 10.1086/628922.
- 14 吴育平, 刘成林, 龚宏伟, 等. 湘西下寒武统牛蹄塘组地球化学特征及其对沉积-构造环境的响应[J]. 地质与勘探, 2021, 57(5): 1065 1076. DOI: 10.12134/j.dzykt.2021.05.011.
 - WU Yuping, LIU Chenglin, GONG Hongwei, *et al.* Geochemical characteristics and sedimentary tectonic setting of the lower Cambrian niutitang formation in western Hunan Province[J]. Geology and Exploration, 2021, **57**(5): 1065 1076. DOI: 10.12134/j.dzykt.2021.05.011.
- 15 潘博, 赵伟波, 刘蝶, 等. 鄂尔多斯盆地神木一米脂地区本溪组含铝岩系地球化学特征[J]. 天然气地球科学, 2023, **34**(6): 1072 1089. DOI: 10.11764/j.issn.1672-1926.2023.01.009.
 - PAN Bo, ZHAO Weibo, LIU Die, *et al.* Geochemical characteristics of bauxite deposits of Benxi Formation in Shenmu-Mizhi area, Ordos Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2023, **34**(6): 1072 1089. DOI: 10.11764/j.issn.1672-1926.2023.01.009.
- 16 Rona P. Hydrothermal mineralization at oceanic ridges[J]. Canadian Mineralogist, 1988, 26: 431 465.
- 17 毕明亮, 廖深, 李小燕. 典型伴生矿废渣中钍元素含量测定方法优化[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, **41**(4): 040701. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0024.
 - BI Mingliang, LIAO Shen, LI Xiaoyan. Optimization of thorium content determination method in typical associated ore waste residue[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, **41**(4): 040701. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0024.
- Nesbitt H W, Young G M. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations[J]. Geoehimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(7): 1523—1534.
- 19 赵增义, 赵建华, 王海静, 等. 准噶尔盆地微量元素的分布特征及其应用[J]. 天然气勘探与开发, 2007, **30**(2): 30 32, 40, 77. DOI: 10.3969/j.issn.1673-3177.2007.02.007.
 - ZHAO Zengyi, ZHAO Jianhua, WANG Haijing, *et al.* Distribution characteristics and applications of trace elements in Junggar Basin[J]. Natural Gas Exploration and Development, 2007, **30**(2): 30 32, 40, 77. DOI: 10.3969/j.issn.1673-3177.2007.02.007.
- 20 李国利, 崔春兰, 董振国, 等. 活鸡兔井田延安组煤层地球化学特征与沉积古环境研究[J]. 能源与环保, 2023, **45**(5): 55 63. DOI: 10.19389/j.cnki.1003-0506.2023.05.010.
 - LI Guoli, CUI Chunlan, DONG Zhenguo, *et al.* Study on geochemical characteristics and sedimentary paleoenvironment of Yan'an Formation Coal Seam in Huojitu Mine Field[J]. China Energy and Environmental Protection, 2023, **45**(5): 55 63. DOI: 10.19389/j.cnki.1003-0506.2023.05.010.
- 21 佘刚, 陈宝, 朱涵斌, 等. FEM 地层元素测井仪可靠性及应用效果评价[J]. 测井技术, 2020, 44(3): 233 240. DOI: 10.16489/j.issn.1004-1338.2020.03.004.
 - SHE Gang, CHEN Bao, ZHU Hanbin, *et al.* Reliability and application evaluation of FEM formation element logging tool[J]. Logging Technology, 2020, **44**(3): 233 240. DOI: 10.16489/j.issn.1004-1338.2020.03.004.
- 22 任景玲, 张经, 刘素美. 以 Al/Ti 比值为地球化学示踪剂反演海洋古生产力的研究进展[J]. 地球科学进展, 2005, **20**(12): 1314 1320. DOI: 10.3321/j.issn: 1001-8166.2005.12.006.

REN Jingling, ZHANG Jing, LIU Sumei. A review on aluminum to titanium ratio as a geochemical proxy to reconstruct paleoproductivity[J]. Advance in Earth Sciences, 2005, **20**(12): 1314 - 1320. DOI: 10.3321/j.issn: 1001-8166.2005.12.006.